

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120950

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

2/21

1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-273815

(22) 出願日 平成8年(1996)10月16日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 百瀬 雅之

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

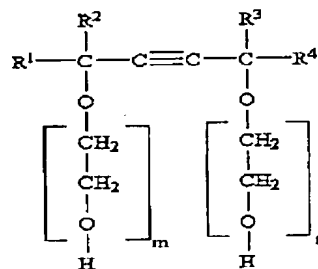
(54) 【発明の名称】 カラーインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 カラー印刷時におけるブリードを防止しシャープで鮮明な画像を提供できるカラーインクジェット記録方法を提供する。さらに、普通紙の種類によらず、カラー記録時及びブラックのみのモノクロ記録時に於いてもにじみ、ひげがない高画質な印刷を行う。

【解決手段】 少なくとも水、染料、親水性高沸点低揮発性溶媒、多価アルコール低級アルキルエーテル、および下記一般式で表されるアセチレングリコールを含んでなる複数色のインクを用いるカラーインクジェット記録方法において、ブラックインクおよび/またはカラーインクが着色剤として含金染料を含む。

【化1】

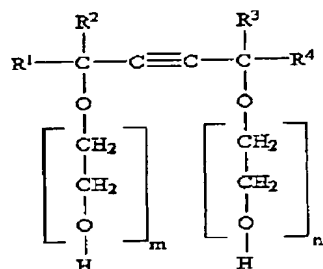


(ここで、R¹、R²、R³、およびR⁴はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基を表し、n+mは0～30を表す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水、染料、親水性高沸点低揮発性溶媒、多価アルコール低級アルキルエーテル、および下記一般式で表されるアセチレングリコールを含んでなる複数色のインクを用いるカラーインクジェット記録方法であって、ブラックインクおよび／またはカラーインクが着色剤として含金染料を含むことを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【化1】



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基を表し、 $n+m$ は0～30を表す)

【請求項2】 カラーインクが含金染料を含み、かつブラックインクの着色剤が官能基として $-\text{COO}-$ を含むことを特徴とする請求項1記載のカラーインクジェット記録方法。

【請求項3】 カラーインクが含金染料を含み、かつブラックインクが顔料を分散状態で含むことを特徴とする請求項1記載のカラーインクジェット記録方法。

【請求項4】 前記インク中に、多価アルコール低級アルキルエーテルを7～12wt%、前記一般式で表されるアセチレングリコールを0.5～1.2wt%の範囲で含んでなるカラーインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラー画像の形成方法、より詳しくは、複数の原色記録液を用いたカラーインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にイエロー、マゼンタ、シアンの各色を重ねあわせて印字するカラーインクジェット記録の場合、液体であるインク同士が互いに混色したり、流れ出したりする結果、にじみ、ひげ等が発生し印字品質が低下するという大きな課題が存在する。

【0003】そこで従来、上記課題を解決するために、例えば、特開昭60-197778号公報のように、カラー画像を形成する各色の記録液の表面張力が20℃において30～60dyn/cmの範囲内であり、各色の記録液の表面張力が揃ったものを用いることで、被記録材に対する各色の記録液の定着所用時間、にじみ度合い

を等しくし、カラー画像の劣化を抑える方法が提案されている。しかし、前記記録インクを用いる方法では記録物のにじみの度合いは減少せず、画像劣化を改善する手段にはなり得ない。また、特に混色部を含むカラー印刷に於いては、ブラック・カラー間のインクのブリードが発生し、未だ十分高画質なカラーインクジェット記録方法が実現できていない。

【0004】

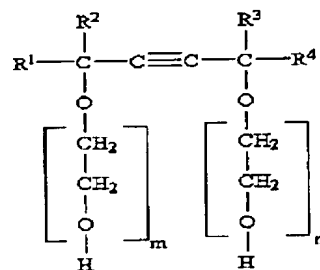
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的とするところは、特にカラー印刷時におけるブリードを防止しシャープで鮮明な画像を提供できるカラーインクジェット記録方法を提供することにある。さらに、普通紙の種類によらず、カラー記録時及びブラックのみのモノクロ記録時に於いてもにじみ、ひげがない高画質な印刷を行うことにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、少なくとも水、染料、親水性高沸点低揮発性溶媒、多価アルコール低級アルキルエーテル、および下記一般式で表されるアセチレングリコールを含んでなる複数色のインクを用いるカラーインクジェット記録方法において、ブラックインクおよび／またはカラーインクが着色剤として含金染料を含む場合、ブラックインク・カラーインク間のブリードが抑制され、シャープで鮮明な画像が得られることを見出した。

【0006】

【化2】



【0007】(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基を表し、 $n+m$ は0～30を表す)

さらに上記の場合において、ブラックインクの着色剤が、官能基として $-\text{COO}-$ を含む時には、より効果的にブラックインク・カラーインク間のブリードが防止される。

【0008】またブラックインクが顔料を分散状態で含む場合には、より高いブリード防止効果が実現される。

【0009】さらに本発明者らは、ブラックインクまたはカラーインクが上記の様に含金染料を含むことにより、単色印刷時におけるにじみやひげ等が抑制され、高画質な画像が得られることを見出した。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明を詳細に説明する。本発明のカラーインクジェット記録方法で用いられるカラーインクは、少なくとも水、染料、親水性高沸点低揮発性溶媒、多価アルコール低級アルキルエーテル、および上記の一般式で表されるアセチレングリコールを含んでおり、かつ染料として遷移金属原子を分子内に有する含金染料が用いられる。この場合、着色剤として含金染料を単独で用いても上記ブリード防止効果は実現されるが、インク中に複数の含金染料を含む、若しくは含金染料と非含金染料を混合して含む場合にも同様の効果が得られる。

【0011】上述のように含金染料がカラーブリードを抑制する効果を有する理由を、本発明者等は以下のように推論する。すなわち、含金染料はフタロシアニンのように分子の中心に遷移金属を有するものと例えばアゾ結合等に金属が配位しているものに大別されるが、いずれの場合も一般に金属原子周辺は疎水性が高く、また水溶性染料であるために金属原子周辺以外には親水性基が存在する。そのため一般に含金染料は親水的及び疎水的な相互作用により、非含金染料に比べて分子間の凝集力が強いと考えられる。インクが被記録材上に印字されたとき、分子間の相互作用が強い含金染料は凝集構造を為し、他の染料等が侵入してくるのを防ぐため、高いブリード防止効果を発揮する。また、分子間の凝集力が強い場合、単色印刷時に於いてもにじみやひげ等が生じにくいと考えられる。

【0012】本発明のカラーインクジェット記録方法において使用される含金および非含金着色剤としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、油性染料、また無機顔料（カーボンブラック）、有機顔料（不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリノン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリノン、ペリレン系顔料）等、さらに顔料表面を樹脂等で処理した顔料（グラフトカーボン等）が使用できる。この中で水溶性染料はインクの性能上特に好ましい。具体的には、C. I. ダイレクトレッド 2、4、9、16、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247、C. I. ダイレクトバイオレット 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101、C. I. ダイレクトイエロー 8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、13

2、142、144、161、163、C. I. ダイレクトブルー 1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、120、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291、C. I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199、C. I. アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、184、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397、C. I. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126、C. I. アシッドイエロー 17、19、23、25、40、42、44、49、50、61、64、76、79、105、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227、C. I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127:1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326、C. I. アシッドブラック 7、24、29、43、48、52:1、172、C. I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55、C. I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34、C. I. リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42、C. I. リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38、C. I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34、C. I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46、C. I. ベーシックバイ

オレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48、C. I. ベーシックイエロー 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40、C. I. ベーシックブルー 1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71、C. I. ベーシックブラック 8、等が挙げられる。

【0013】インク組成成分中の含金及び非含金着色剤の含有量としては、記録物の印字濃度、目詰り、吐出特性等を考慮し、インク中の全着色剤の合計として、固形分で0.2～15wt%の範囲であり、好ましくは0.5～10wt%の範囲である。

【0014】本発明に用いられる親水性高沸点低揮発性溶媒としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の高沸点低揮発性の多価アルコール類が用いられ、その他Nメチル2-ピロリドン、1、3-ジメチルイミダゾリジノン、モノエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等の含窒素有機溶剤等の水溶性有機溶剤を印字のにじみが生じな

い範囲で添加することが出来る。とりわけジエチレングリコール、グリセリンなどが好ましい。これらの親水性高沸点低揮発性溶媒は、目詰り防止等のために保湿剤として添加されることは周知であるが、本発明の必須成分としての最大の効果は、部材侵食性の緩和にある。特に印字装置の故障等による異常事態発生によりヘッド内やインク供給路等において水などの揮発成分が蒸発した場合に、多価アルコール低級アルキルエーテルの部材侵食性を緩和する。

【0015】また本発明に用いられる多価アルコール低級アルキルエーテルの好ましい具体例としては、モノ、ジおよびトリエチレングリコールC1-6アルキルエーテル、より好ましくはトリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられ、最も好ましくはトリエチレングリコールモノブチルエーテルである。この添加量は7～12wt%であるのが好ましく、より好ましくは7～10wt%である。

【0016】また本発明で用いられるインクには、上記一般式で表されるアセチレングリコールが含まれなければならない。アセチレングリコールの好ましい具体例を挙げれば表1の通りである。

【0017】

【表1】

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n+m
No. 1	iso-ブチル	メチル	メチル	iso-ブチル	10
No. 2	iso-ブチル	メチル	メチル	iso-ブチル	3.5
No. 3	エチル	メチル	メチル	エチル	10
No. 4	メチル	メチル	メチル	メチル	0
No. 5	エチル	メチル	メチル	エチル	0
No. 6	iso-ブチル	メチル	メチル	iso-ブチル	0

【0018】表1中のNo. 1のアセチレングリコールが最も好ましい。

【0019】これらのアセチレングリコールは市販されているものを利用することが可能であり、例えばオルフィンE1004、E1010、STGおよびサーフィノール82（製造元：Air Product and Chemicals, Inc.、販売元：信越化学工業株式会社）等を利用することが出来る。

【0020】アセチレングリコールの添加量は0.5～1.2wt%であるのが好ましく、より好ましくは0.5～1wt%である。

【0021】多価アルコール低級アルキルエーテルとアセチレングリコールを上記添加量で組み合わせて用いることによって、インク組成物の速乾性を改善し、にじみや混色などによる印字品質の劣化を防止できる。さらに、多価アルコール低級アルキルエーテルはそれ単独で使用すると記録ヘッドやインク流路を構成している樹脂を浸蝕してしまう現象がしばしば観察されるが、アセチ

レングリコールと組み合わせることで、このような浸蝕現象も防止することが出来る。さらに、前述の親水性高沸点低揮発性溶媒を多価アルコール低級アルキルエーテルに対して、その50wt%以上添加することで、その効果をより改善することが出来る。

【0022】この他に本発明のカラーインクジェット記録用インクセットに用いる記録インクには、従来公知の分散剤、界面活性剤、粘度調製剤、表面張力調製剤、比抵抗調製剤、pH調製剤、酸化防止剤、防カビ剤、キレート剤等を必要に応じて添加することができる。

【0023】これら各種添加剤のインク組成成分における含有量は目的に応じ異なるが、過剰量は泡立ち、析出、保存性劣化等の原因となることから0.001～5wt%の範囲で使用するのが望ましい。

【0024】本発明で用いる水の含有量は、上記溶剤成分及び添加剤等の種類、含有量及び、所望されるインクの特性に依存して広い範囲で決定されるが、記録液全量中で一般に40～95wt%であり、より好ましくは6

5～95wt%の範囲である。

【0025】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を用いて本発明のカラーインクジェット記録方法について更に説明する。

【0026】まず後述する評価に用いるインクの組成を表2にまとめる。表2中の数字はすべて重量基準%表示であり、残量とは、全体が100%となるように純水を加えることを意味する。表2の各成分を混合して25℃で2時間攪拌、溶解した後、0.8μm径のメンブレンフィルタ（アドバンテック社登録商標）を用い、2k

g/cm²の圧力で加圧濾過し、各インクを得た。尚、表中のダイレクトブラック154とダイレクトブラック90は共に非含金染料であるが、前者は官能基として-COO-を有し、後者は有しない。また、カーボンブラックは表面を主に-COO-で修飾してあるため、他に分散剤等を添加することなくインク中で安定な分散状態をなしている。

【0027】

【表2】

		ブラックインク			
		インクB1	インクB2	インクB3	インクB4
含金染料	アシッドブラック43	2.0			
非含金染料	ダイレクトブラック90		2.0		
	ダイレクトブラック154			2.0	
炭素処理顔料	カーボンブラック				2.0
	TEGmBE	10.0	10.0	10.0	10.0
	Ol fine STG	0.8	0.8	0.8	0.8
	グリセリン	9.0	9.0	9.0	9.0
	2-ピロリドン	4.0	4.0	4.0	4.0
	TEA	0.9	0.9	0.9	0.9
	Proxel XL-2	0.3	0.3	0.3	0.3
	H ₂ O	残量	残量	残量	残量

		イエローインク			マゼンタインク		シアンインク		
		インクY1	インクY2	インクY3	インクM1	インクM2	インクC1	インクC2	インクC3
含金染料	ダイレクトイエロー39	3.0		2.0	3.0				
	アシッドレッド184						3.0		
	ダイレクトブルー199							3.0	
	ダイレクトブルー202								3.0
非含金染料	アシッドイエロー105		3.0	1.0					
	ダイレクトレッド18				3.0				
	ダイレクトブルー120								
	TEGmBE	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	Ol fine STG	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	Ol fine E1010				0.8	0.8			
	グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	2-ピロリドン								
	DEG	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	TEA	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	Urea				3.5	3.5			
	Proxel XL-2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	H ₂ O	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

【0028】さらに、上記各インクからブラックインクとカラーインクの組み合わせを実施例として16組、比較例として6組用意した。

【0029】評価にあたっては、当社試作機である360dpi、48ノズルのオンデマンド型インクジェット記録装置を用いて、PPC用紙（ゼロックス社登録商標 PPC用紙）、再生紙（本州製紙登録商標やまゆり）、ボンド紙（ミード社登録商標ギルバートボンド25%コットン紙）、上質紙（王子製紙登録商標OK上質紙L）に、まずカラーインクにて1ラインを塗りつぶし、次いでその上にブラックインクにてアルファベット文字等を印字した。また、カラーインクとブラックインクをそれぞれ単独に用いてアルファベット文字等のテストパターンを印字した。上記方法により得た印字サンプルを用いて、以下のテスト1及びテスト2の評価を行なった。

【0030】（テスト1）ブリード防止効果

印字サンプルを目視により観察し、ブラック・カラー間のブリードの有無等の品質を評価し、結果を下記のように分類した。

◎：ブリードが全く認められない。

○：ほとんどブリードが目立たない。

×：ブリードが目立つ。

【0031】（テスト2）にじみ防止効果

印字サンプルを目視により観察し、単色印字領域におけるブラック、カラーそれぞれのにじみ、ひげ等の有無を評価し、結果を下記のように分類した。

◎：にじみ、ひげがほとんど認められない。

○：にじみ、ひげが若干認められる。

×：にじみ、ひげが目立つ。

【0032】評価結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

	インクの組み合わせ		ブリード防止 効果判定				にじみ防止 効果判定	
	ブラックインク	カラーインク	P P C用紙	再生紙	ポンド紙	上質紙	ブラック	カラー
実施例 1	B 1	Y 2	○	○	○	○	◎	○
実施例 2	B 1	M 2	○	○	○	○	◎	○
実施例 3	B 1	C 3	○	○	○	○	◎	○
実施例 4	B 2	Y 1	○	○	○	○	○	◎
実施例 5	B 2	Y 3	○	○	○	○	○	◎
実施例 6	B 2	M 1	○	○	○	○	○	◎
実施例 7	B 2	C 1	○	○	○	○	○	◎
実施例 8	B 2	C 2	○	○	○	○	○	◎
実施例 9	B 3	Y 1	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例 10	B 3	M 1	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例 11	B 3	C 1	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例 12	B 3	C 2	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例 13	B 4	Y 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 14	B 4	M 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 15	B 4	C 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 16	B 4	C 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	B 2	Y 2	x	x	x	x	○	x
比較例 2	B 2	M 2	x	x	x	x	○	○
比較例 3	B 2	C 3	x	x	x	x	○	○
比較例 4	B 3	Y 2	x	x	x	x	x	○
比較例 5	B 3	M 2	x	x	x	x	x	○
比較例 6	B 3	C 3	x	x	x	x	x	○

【0034】表3から明らかなように、本発明のカラーインクジェット記録方法、すなわち、少なくとも水、染料、親水性高沸点低揮発性溶媒、多価アルコール低級アルキルエーテル、および上記一般式で表されるアセチレングリコールを含んでなる複数色のインクを用いるカラーインクジェット記録方法であって、ブラックインクおよび／またはカラーインクが着色剤として含金染料を含むことを特徴とするカラーインクジェット記録方法を用いることにより、被記録剤（普通紙）の種類によらず、ブラック・カラー混色記録時においてブリードのない高品位な画像が得られる。また、ブラックインクまたはカラーインクが上記の様に含金染料を含むことにより、単

色印刷時におけるにじみやひげ等が抑制され、高画質な画像が得られる。

【0035】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用インクセットを用いることにより、被記録剤（普通紙）の種類によらず、ブラックインク・カラーインク間のブリードがなく、かつ単色印刷時におけるにじみやひげ等が抑制された高品質な画像を得ることが出来る。

【0036】このため被記録剤（普通紙）の種類を選ぶ必要がなく高価な特殊紙、専用紙を使用する必要が無いため低ランニングコストが実現できるという効果も有する。